

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246213

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C01B 39/02  
A01N 25/00  
A01N 43/52  
A01N 43/647  
A01N 59/16  
C08K 3/34

(21)Application number : 10-067924

(71)Applicant : KANEBO LTD  
KANEBO SYNTHETIC FIBERS LTD

(22)Date of filing : 02.03.1998

(72)Inventor : MAKITA TERUO  
NAKAJIMA KAZUHIKO  
OGURA TOICHI

### (54) ANTIBACTERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. in which the itself does not cause a color change even under severe conditions and can be easily and homogeneously dispersed in a resin by compounding a cyclic compd. having imide hydrogen or its substituted compd. into an inorg. compd. carrying antibacterial metal ions.

SOLUTION: As for an inorg. compd., zeolite is most preferable. As for an antibacterial metal ion, metal ions selected from silver, copper and zinc are used. Proper amts. of silver ion, copper ion and zinc ion in the inorg. compd. are 0.05 to 10%, 0.1 to 10% and 0.1 to 12%, respectively. As a cyclic compd. having imide hydrogen or its substituted compd., a compd selected from triazole, benzotriazole, imidazole and benzimidazole or its substituted compd. is appropriate. The proper compounding amt. of the compd. having imide hydrogen to the inorg. compd. carrying the antibacterial ions is 0.1 to 20%.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246213

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 1 B 39/02		C 0 1 B 39/02
A 0 1 N 25/00	1 0 1	A 0 1 N 25/00 1 0 1
43/52		43/52
43/647		43/647
59/16		59/16 Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-67924

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月2日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 596154239

カネボウ合繊株式会社

大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号

(72) 発明者 牧田 輝夫

兵庫県川西市清和台西4-3-83

(72) 発明者 中島 和彦

大阪府大阪市東淀川区瑞光4-2-25

(72) 発明者 小椋 東一

福井県鯖江市水落町4-17-5 D-203

(54) 【発明の名称】 抗菌性組成物

(57) 【要約】

【目的】 保管中の経時的変色がなく、かつ、樹脂の中に混入して使用したときに該抗菌性樹脂の着色が少ない抗菌性組成物を提供することに関する。

【構成】 抗菌性金属イオンを担持させた無機化合物に、イミド水素を保有する環状化合物あるいはその置換体を配合させることを特徴とする抗菌性組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 抗菌性金属イオンを担持させた無機化合物に、イミド水素を保有する環状化合物あるいはその置換体を配合させることを特徴とする抗菌性組成物。

【請求項 2】 抗菌性金属イオンを担持させる無機化合物がゼオライトであることを特徴とする請求項 1 に記載された抗菌性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無機系抗菌性組成物に関し、詳しくは、無機系抗菌性組成物の保管中の経時的変色がない抗菌性ゼオライトに関する。また、樹脂の中に混入して使用した時や成型した時においても、抗菌性樹脂の着色がない抗菌性ゼオライトに関するものである。さらに、樹脂の成型後において経時的な熱や光の影響を受けても、抗菌性樹脂が変色することのない抗菌性ゼオライトに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 抗菌性金属イオンを担持させた無機系抗菌剤に関しては、従来、抗菌性を付与するために無機系化合物に担持した銀イオン、銅イオンあるいは亜鉛イオンなどの金属イオンが、熱や光などの影響でゼオライトから遊離する傾向がある。このため、抗菌性ゼオライト自体が保管中に変色したり、樹脂に練り混み成型する時点で着色したり、さらに、成型後の抗菌性樹脂が経時的に熱や光あるいは水分などの影響により大きく変色してしまい商品性を喪失することがあった。

【0003】 こうした欠点を解決するため、無機系（ゼオライト系）抗菌剤を樹脂に練り込む段階で、種々の変色防止剤を添加する発明が開示されている（特開昭 63-265858 号公報）。しかしながら、前記発明である環内にイミド水素を保有しないベンゾトリアゾール系化合物あるいはその他列記された化合物などを樹脂の成型直前に練り込む方法では、練り混む以前の段階で、抗菌剤自体が経時的な変色をおこし、樹脂に練り混み成型する時点で樹脂の色調が黄色～黄褐色を呈することがある。仮に（保管期間が短くて）抗菌性組成物自体の変色を伴わない場合でも、成型時の如き高温下では金属イオンが遊離し易くなっており、こうした金属イオンの動きを抑える機能に乏しいため成型時に着色することを避けられない。さらに、成型後においてはね経時的みに熱や光の影響を受けて変色したりする傾向が残っているなど、従来の欠点を十分に解決するには至っていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の発明の解決すべき課題は、抗菌性組成物自体が苛酷な条件下におかれても変色することがなく、しかも、樹脂内に容易にかつ均質に分散ができる無機系抗菌性組成物を提供することにある。さらに、その無機系抗菌性組成物は、樹脂の成型時にも着色することがなく、かつ、成型後の樹脂の抗

菌性が維持されるものである。さらに、樹脂成型後の熱や光の影響のみならず、アルカリや酸を含む水の影響下などでも樹脂変色がでないような無機系抗菌性組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、抗菌性金属イオンを担持させた無機化合物に、イミド水素を保有する環状化合物あるいはその置換体を配合させることを特徴とする抗菌性組成物により、上記課題を解決するものである。以下に、本発明について詳しく説明する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明における（抗菌性金属イオンを担持させた）無機化合物として、例えば、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ガラス、ゼオライト、ヒドロキシアパタイト、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、含水酸化チタン、含水酸化ジルコニウム、含水酸化ビスマス、含水酸化アンチモン、ハイドロタルサイト、アルミナ、ポリリン酸アルミニウムなどがある。なお、含有結晶水の影響で金属イオンの脱離を伴い易く変色などの要因を内在しているという点では、ゼオライト、含水酸化チタン、含水酸化ジルコニウム、含水酸化ビスマス、含水酸化アンチモンなどに特に適している。その中でも、抗菌性付与するという目的から、イオン交換性能の優れており、高い抗菌性を付与し得るゼオライトが最も好適である。

【0007】 本発明において無機化合物へ抗菌性金属イオンの担持方法としては、例えば、イオン交換法、物理吸着法、化学吸着法、結合剤を利用する方法、蒸着法、あるいは薄膜形成法などがある。このうち、イオン交換は銀イオンなどの金属イオンを強固に担持できるので、特に好ましい。

【0008】 本発明において無機化合物に担持する抗菌性金属イオンとしては、銀イオン、銅イオンおよび亜鉛イオンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属イオンで、無機化合物中の銀イオンの含有量は 0.05～10% 好ましくは 0.1～5% が適量である。無機化合物中の銅イオンの含有量は 0.1～10%、亜鉛イオンの含有量は 0.1～12% が適量である。

【0009】 本発明における抗菌性金属イオンを担持した無機化合物に配合させるイミド水素を保有する環状化合物あるいはその置換体として、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾールおよびベンゾイミダゾールよりなる群より選ばれた環状化合物およびその置換体が適している。具体的には、1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、カルボキシベンゾイミダゾール、およびチアゾリル-1H-ベンゾイミダゾールなどがある。

【0010】 本発明における、抗菌性金属イオンを担持

した無機化合物に対するイミド水素を保有する化合物の配合量としては、0.1～20%が適量である。これより高配合量になると、樹脂配合後の抗菌性が大きく低下し、必要な抗菌性が得られなくなることが理由である。

【0011】本発明における、抗菌性金属イオンを担持した無機化合物にイミド水素を保有する化合物を配合して本発明の抗菌性組成物を得る方法としては、らいかい機、ボールミルあるいは粉末混合機などを使用して、均質分散を図りつつ粉末粒子の大きさを揃えるのが好ましい。

【0012】本発明における抗菌性組成物を混入する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであっても良い。具体的な樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステルポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。また、抗菌性組成物の樹脂への混入量としては、0.1～5%が適量である。

【0013】なお、上記に挙げられた使用樹脂のうち、塩素系重合触媒が汎用されるポリオレフィン系の樹脂に関しては、触媒残査である塩素などの陰イオンが変色の要因になりかねないので、抗菌性金属イオンを担持した無機化合物にイミド水素を保有する化合物にハイドロタルサイトなどの陰イオン交換剤を併用して配合した抗菌性組成物を混入して使用するのが特に好ましい。抗菌性組成物中の陰イオン交換剤の配合量としては0.05～10%が好ましい。

【0014】

【実施例】参考例1（抗菌性ゼオライトの調製）

100℃で加熱乾燥した平均粒径5ミクロンのA型ゼオライト粉末1kgに水を加え、1.8lのスラリーとしたあと、0.6Nの硝酸水溶液と水を加え、PH5～6に調整した。このスラリーに硝酸銀および硝酸亜鉛がそれぞれ0.1M/lおよび0.8M/lとなるように塩濃度を調整した塩の混合水溶液を加え全量を4.8lとし、このスラリー液を50℃で1昼夜攪拌した。イオン交換後ゼオライト相を濾過し、室温の水で過剰の金属イオンがなくなるまで水洗した。その後200℃で加熱乾燥して抗菌性ゼオライトを調製した。ゼオライト中の銀および亜鉛の含有量はそれぞれ3.2%および7.3%であった。

実施例1（本発明抗菌性組成物の調製）

参考例1に記載された抗菌性ゼオライト粉末100重量部と表1に記載されたイミド水素を保有する環状化合物あるいはその置換体の所定量を乳鉢に入れ、十分に混練りし、5種の本発明の本発明抗菌性組成物を得た。対照品として、環内にイミド水素を保有していないチバガイギー社製のベンゾトリアゾール系耐光安定剤 チヌビン3

20、およびイミド水素は保有するが非環状化合物であるチバガイギー社製のヒドラジン系光安定剤 イルガノックスMD1024を上記と同様の要領で混練りし抗菌性組成物を準備した。

試験例1（発明抗菌性組成物の変色試験）

実施例1に記載された各種の本発明の抗菌性組成物および対照品、および参考例1に記載された抗菌性ゼオライト粉末単体についても、それぞれ10gをガラスビンに採取し、80℃の恒温器内に10日間放置後、恒温器より取り出して、各粉末の色調を肉眼で観察した。その結果、表1の通り本発明の抗菌性組成物のいずれもが、室温で保管していたサンプルと比べほとんど色調上の差異が見られなかったのに比し、対照品に関しては、いずれも黄～黄褐色の変色が見られた。このことは、本発明組成物の場合、長期間苛酷な温度条件下に放置されても、品質上極めて安定していることを意味している。

試験例2（抗菌性組成物のアルカリ水浸漬下での変色試験）

試験例1と同じ本発明の抗菌性組成物サンプルを使用

し、各サンプル粉末1gを10%NaOHの10gを秤量したビン中に注入し、5分後に粉末の色を観察した。また、比較のため、イミド水素保有化合物を含まない場合（対照品1）および3種の上市無機系抗菌剤についても同試験を行なった。その結果は表2の通りで、本発明の抗菌性組成物の場合には注入直前と同じ白色であったが、対照品はいずれも、灰色～黒灰色と変化した。本試験は、抗菌剤自体のみならず抗菌剤を練り混んだ樹脂などの、耐アルカリ性はもとより総合的な耐薬品性を予測するための重要な目安となるもので、本試験においてもほとんど変色の見られなかった本発明の抗菌性組成物の有為性が裏付けられる。

試験例3（PP樹脂への練り混み成型時の着色性評価）

実施例1で得たそれぞれの抗菌性組成物1重量部およびハイドロタルサイト（協和化学工業製 DHT4A-2）0.1重量部をPP樹脂粉末（グラントポリマー社製J-707Z）100重量部に練り混んだ後、230℃にて射出成型（東芝機械製 IS-EPN型）してサンプルプレートを得（サンプルプレートの大きさは50×90×5mm）、その色調をミノルタ製分光光度計CM-2022にて測定し、PP樹脂粉末だけからの成型品とのΔE値で評価した。その結果は表3の通りで、本発明の抗菌性組成物の場合はいずれもΔE値が2以下で、肉眼ではPP樹脂粉末だけからの成型品との色調差はほとんど認められなかった。一方、対照品の場合はΔE値が3以上で、肉眼でも多かれ少なかれ黄色化傾向が観察された。また、実施例1の変色試験を経過した各種抗菌性組成物についても、上記の要領でPP樹脂粉末に練り込みサンプルプレートを得たが、本発明の抗菌性組成物に係わるサンプルプレートの場合は、やはり黄色化傾向がほとんど認められなかった。それに反し、変色試

験を経た対照品より得られたサンプルプレートの場合  
は、それぞれ、表3に記載されている黄色化傾向がさら  
に助長されていた。このことは、金属イオンを担持させ  
た無機系抗菌材の保管時における変色抑制の重要性を示  
唆しており、本発明の抗菌性組成物の意義を裏付けるも  
のである。

#### 試験例4（練り混み樹脂の光変色試験）

練り混み後の樹脂の耐光変色試験は、以下の方法により  
実施した。各サンプルプレートの約半分をアルミホイ  
ールで3枚重ねに覆い、屋外の日当たり良い場所に放置し  
た。1ヶ月後に各サンプルプレートのアルミホイールを  
外し、色調を確認したところ、表3の通り、本発明の抗  
菌性組成物にかかるサンプルプレートには境目がわから  
ないほど色調変化がなかったのに反し、対照品の場合  
はいずれも境目が明瞭で、アルミホイールで覆われてな  
かった部分は、アルミホイールで覆われていた部分に比  
してかなり黒ずんで見えた。

#### 試験例5（練り混みPP樹脂の熱水浸漬下での変色試験）

試験例4に記載の要領で得られた各サンプルプレートを  
60℃の熱水に浸漬し、10日後に熱水より取り出し、  
乾燥後の色調を測色し、熱水浸漬前とのΔE値を算出  
することにより変色度を評価した。その結果は表3の通  
り、本発明の抗菌性組成物に係わるサンプルプレート  
の場合には、ΔE値がいずれも3以下で熱水浸漬試験前  
の色調とほとんど同じ程度であったのに比し、対照品  
の場合は、ΔE値が10以上で肉眼でも黄褐色化が明  
確に認められた。

#### 試験例6（練り混みPP樹脂の抗菌性試験）

試験例4に記載の要領で得られた各サンプルプレートに  
つき、以下の抗菌性試験を実施した。試験菌株として、  
大腸菌（IFO-3972）および黄色ブドウ球菌（I  
FO-12732）を使用した。菌液の調整は寒天培  
地で37℃で18時間培養したそれぞれの試験菌株を、  
リン酸塩緩衝液（pH7.2）に浮遊させて懸濁液を調  
製した後に希釈して試験用菌液を準備した。（大腸菌お  
よび黄色ブドウ球菌の初期菌数はそれぞれ、 $5.6 \times 10^5$

$10^5$  /ml および  $5.3 \times 10^5$  /ml であった。）

抗菌性評価結果は、表3の通り本発明の抗菌性組成物に  
係わるサンプルプレートの場合にはいずれも生菌数が1  
0以下で、抗菌性が十分に維持されていた。

#### 試験例7（PP樹脂以外の樹脂への適用性試験）

PP樹脂以外の樹脂として、ABS樹脂（モンサント社  
製 タフレックス410）およびポリアミド樹脂（鐘紡  
社製 6N-D）を使用し、表1記載のサンプルN03  
の抗菌性組成物の適用性を種々に点より評価した。その  
結果を表4の記載したが、本発明の抗菌性組成物は、A  
BS樹脂やポリアミド樹脂のいずれの樹脂に混入して使  
用した場合も、成型時の樹脂着色がないばかりでなく、  
その後の変色もほとんどないことが確認された。

【0015】

【発明の効果】本発明の無機系抗菌性組成物はそれ自体  
が苛酷条件下におかれても変色することがなく、かつ、  
それを樹脂の中に混入して使用した時は、樹脂に十分な  
抗菌性を付与しつつ、しかも成型時に抗菌性樹脂の着色  
がなく、さらに成型後、経時的に熱、光の影響下でも変  
色するようなことはほとんどなくなった。なお、本発明  
の無機系抗菌性組成物の卓越した耐薬品性は、従来の無  
機系抗菌剤では困難とされる便座、まな板あるいはバス  
タブなど分野への大いなる適性を示唆しているものであ  
る。抗菌性組成物に配合された本イミド水素を保有する  
化合物は、環内のイミド水素の活性度が高く金属イオン  
との強い置換能を有しているため、抗菌性金属イオンを  
担持した無機化合物より遊離した余剰な金属イオンの捕  
集剤として作用する。そして、この本イミド水素を有す  
る化合物は、無機系抗菌剤のような粉体状のみならず、  
熔融ポリマーのような液状さらには樹脂のような固体内  
などに分散している場合でも、遊離した余剰な金属イオ  
ンの捕集剤として作用するところに大きな特徴がある。  
その際、本イミド水素を保有する化合物と遊離金属イ  
オンとの錯体化合物は、無色に近いだけでなく、抗菌性  
金属イオンを担持した無機化合物に強い被膜形成能を持  
ち金属イオンの遊離を抑制するものである。

【表1】

サンプル	イミド水素保有化合物	金属イオン担持抗菌剤への配合量	変色試験後の変色状況
N01	1H-1,2,4トリアゾール	10%	変色なし
2	ベンゾトリアゾール	1%	変色なし
3	ベンゾトリアゾール	10%	変色なし
4	5-メチルベンゾトリアゾール	10%	変色なし
5	4-メチルベンゾイミダゾール	10%	変色なし
対照1	なし	なし（金属イオン担持抗菌剤のみ）	やや茶褐色化
対照2	フェニジン320（ベンゾトリアゾール系）	10%	やや黄色気味
対照3	MD1024（ヒドラジン系）	10%	やや黄色気味

【表2】

サンプル	イミド水素保有化合物	金属イオン担持抗菌剤への配合量	変色試験後の変色状況
N0 1	1H-1, 2, 4トリアゾール	10%	変色なし
2	ベンゾトリアゾール	1%	変色なし
3	ベンゾトリアゾール	10%	変色なし
4	5-メチルベンゾトリアゾール	10%	変色なし
5	4-メチルベンゾイミダゾール	10%	変色なし
対照1	なし	なし (金属イオン担持抗菌剤のみ)	やや黒灰色化
対照4	東亜合成製パロン AG-300	10%	やや黒灰色化
対照5	品川燃料製オミッパ AV10D	10%	灰色化
対照6	石塚カラス製インビュPC		黒灰色化

【表3】

サンプル	成型時着色 (ΔE*)	熱水浸漬後変色 (ΔE*)	光変色試験後の状況	抗菌試験 1''での生菌数 (/ml)	抗菌試験 1'での生菌数 (/ml)
N01	殆どなし (1.7)	殆ど変色なし (1.6)	殆ど変色なし	10以下	10以下
2	殆どなし (1.1)	殆ど変色なし (1.5)	殆ど変色なし	10以下	10以下
3	殆どなし (1.0)	殆ど変色なし (1.0)	殆ど変色なし	10以下	10以下
4	殆どなし (0.9)	殆ど変色なし (0.8)	殆ど変色なし	10以下	10以下
5	殆どなし (1.0)	殆ど変色なし (0.9)	殆ど変色なし	10以下	10以下
対照 1	黄色化 (4.6)	著しく黄褐色化 (1.2)	変色大 (黒味)	-	-
対照 2	黄色化 (3.1)	著しく黄褐色化 (1.6)	やや変色 (やや黒味)	-	-
対照 3	黄色化 (3.0)	著しく黄褐色化 (1.7)	やや変色 (やや黒味)	-	-

注：ΔE\*は抗菌性ゼオライトを含まないPP樹脂との色差、ΔE\*は熱水浸漬前との色差、抗菌試験 1''は大腸菌試験、抗菌試験 1'はブドウ球菌試験を意味する。

【表4】

サンプルNO	適用樹脂名	成型時着色 ( $\Delta E^{**}$ )	熱水浸漬後変色 ( $\Delta E^{**}$ )	光変色試験後の状況
N03	ABC樹脂	殆どなし (1.7)	殆ど変色なし (1.6)	殆ど変色なし
同上	ポリアミド樹脂	殆どなし (1.1)	殆ど変色なし (1.5)	殆ど変色なし

注:  $\Delta E^{**}$ は抗菌性ゼオライトを含まない樹脂との色差、 $\Delta E^{**}$ は熱水浸漬前との色差を意味する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 0 1 N 59/16

A 0 1 N 59/16

A

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34